

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 715 226

②1 N° d'enregistrement national :

94 00471

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : G 01 N 21/63, 33/49, G 01 J 5/10, G 06 F 19/00G 06 F  
159:00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.01.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 21.07.95 Bulletin 95/29.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE REIMS  
CHAMPAGNE-ARDENNE — FR.

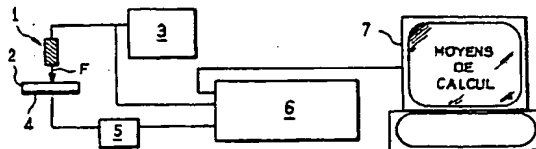
⑦2 Inventeur(s) : Antoniow Jean-Stéphane, Chirtoc  
Mihal, Egee Michel et Bulet Bernard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf  
Warcoin Ahner.

⑤4 Dispositif d'analyse photopyroélectrique.

⑤7 Dispositif d'analyse photopyroélectrique, caractérisé  
en ce qu'il comporte des moyens (7) de calcul dans les-  
quels est mémorisée une modélisation bidimensionnelle  
axisymétrique des transferts thermiques qui interviennent  
dans l'ensemble multicouche constitué par l'échantillon (2)  
et le capteur pyroélectrique (4).



FR 2 715 226 - A1



La présente invention est relative à un dispositif pour l'analyse thermique photopyroélectrique de matériaux structurés en couches.

Les méthodes photothermiques, de développement  
5 relativement récent, sont particulièrement bien adaptées pour l'analyse de la structure et des propriétés thermophysiques de matériaux minces en couches. Elles trouvent en particulier applications dans le cas des matériaux solides, mais peuvent aussi être employées pour  
10 la caractérisation de liquides ou de gaz.

Elles consistent à soumettre un échantillon à analyser à un rayonnement excitateur modulé, par exemple à l'aide d'un hacheur mécanique, et à suivre l'évolution d'un signal photothermique dépendant de la température  
15 d'une zone de l'échantillon. L'amplitude du signal photothermique mesuré et son déphasage par rapport au rayonnement excitateur permettent d'avoir accès à certains paramètres de l'échantillon, tels que son absorptivité, sa diffusivité, sa structure et ses défauts internes, etc.

20 Parmi les techniques utilisées jusqu'à présent pour mesurer un signal photothermique, on peut citer :

- la radiométrie infrarouge où l'on capte les variations d'émittance de la zone chauffée à l'aide d'une chaîne de détection radiométrique infrarouge (capteur ponctuel ou  
25 caméra de thermographie); des applications particulières de la radiométrie photothermique ont notamment été décrites dans les brevets français délivrés au nom de la Demanderesse et publiés sous les numéros 2 593 917 et 2 663 745 ;
- 30 • l'effet mirage, où on utilise un faisceau laser "sonde", traversant la couche d'air au voisinage de la surface, qui se trouve dévié par le gradient d'indice de réfraction produit par l'élévation de température. Beaucoup plus sensible que la méthode radiométrique, ce  
35 procédé de détection présente par ailleurs quelques

inconvenients, notamment celui du réglage de la distance du faisceau sonde par rapport à l'échantillon ;  
les capteurs utilisant des matériaux pyroélectriques en films minces, également de grande sensibilité et en même temps de faible coût. Ils sont d'un emploi aisé dans le cas de matériaux non-solides (liquides, pâtes, gels ....).

La détection pyroélectrique de plusieurs ordres de grandeurs plus sensible que la radiométrie infrarouge, permet d'obtenir des signaux exploitables avec des puissances d'excitation environ 100 fois plus petites. L'analyse photopyroélectrique est donc particulièrement avantageuse pour l'analyse de matériaux thermiquement instables, tels que des liquides qui peuvent être l'objet de phénomènes de convection.

En outre, le coût des moyens d'excitation, ainsi que leur taille, se trouvent considérablement réduits.

Ces avantages ouvrent des perspectives nouvelles d'applications pour l'analyse photothermique. Les techniques pyroélectriques permettent d'envisager des applications de l'analyse photothermique au domaine médical (sédimentation, coagulation du sang), à la biologie (développement de couches cellulaires), à la minéralogie (études de granulométrie), à la chimie (études de changements de phase).

Jusqu'à présent, cependant, les techniques photopyroélectriques ne permettaient de réaliser que des analyses empiriques, par comparaison avec des données expérimentales préétablies. Les mesures réalisées étaient confrontées à des abaques de réseaux de courbes fonction des valeurs du ou des paramètres physiques à déterminer.

L'invention propose quant à elle un dispositif permettant des analyses quantitatives d'échantillons structurés en couches minces, sans qu'il soit nécessaire d'établir, avant toute mesure et pour chaque type

d'échantillon, des réseaux de courbes expérimentales de comparaison. A cet effet, le dispositif selon l'invention met en oeuvre une modélisation adaptée des comportements thermiques des échantillons.

5 Il a déjà été proposé dans les techniques photopyroélectriques de mettre en oeuvre des modélisations unidimensionnelles des transferts thermiques se produisant dans les échantillons analysés. On pourra à cet égard avantageusement se référer aux publications suivantes :

10 \* A. MANDELIS, M. M. ZVER, "THEORY OF PHOTOPYROELECTRIC SPECTROSCOPY OF SOLIDS" - J. Appl. Phys. 57, 4421 (1985).

\* M. CHIRTOC, G. MIHAILESCU, Phys. Rev. B40, 9606, (1989).

15 Ces modélisations unidimensionnelles sont néanmoins insuffisantes pour rendre compte des transferts thermiques intervenant, lorsque l'on utilise un faisceau d'excitation cylindrique de rayon faible.

20 L'invention propose quant à elle de mettre en oeuvre une modélisation bidimensionnelle axisymétrique des transferts thermiques intervenant dans les échantillons multicouches analysés.

25 Une telle modélisation est déjà connue et a déjà été utilisée notamment en radiométrie photothermique. On pourra à cet égard avantageusement se référer à l'ouvrage de thèse : "Radiométrie photothermique appliquée à la caractérisation et au contrôle du traitement thermique des métaux" F. POTIER, 30 novembre 1989 - UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE - Spécialité énergétique.

30 A ce jour, une telle modélisation n'avait pas été utilisée pour l'analyse thermique photopyroélectrique.

Elle s'avère néanmoins très bien corrélée avec l'expérimentation.

35 En outre, une telle modélisation permet également de prendre en compte les transferts thermiques qui interviennent entre le capteur pyroélectrique et

l'échantillon analysé, ainsi que dans le capteur pyroélectrique lui-même, l'échantillon et le capteur pyroélectrique étant modélisés comme un ensemble multicouche.

- 5 L'invention propose un dispositif d'analyse photothermique d'un matériau structuré en couches, pour la détermination d'au moins un paramètre physique d'une de ces couches, tel que son épaisseur, sa diffusivité, son absorption optique, comportant:
- 10 - une source pour l'émission d'un signal lumineux d'excitation en direction d'un échantillon du matériau à analyser, la direction d'incidence de ce signal par rapport à l'échantillon étant perpendiculaire aux plans des couches de celui-ci ;
- 15 - des moyens pour la modulation en amplitude de ce signal d'excitation,
- un capteur pyroélectrique en contact thermique avec une face de l'échantillon, cette face étant parallèle aux plans desdites couches,
- 20 - des moyens pour mesurer un signal photothermique de tension aux bornes de ce capteur pyroélectrique, caractérisé en ce qu'il comporte en outre :
- des moyens pour déterminer au moins une valeur numérique représentative de l'amplitude dudit signal photothermique et/ou au moins une valeur numérique
- 25 représentative du déphasage entre ce signal photothermique et le signal d'excitation ;
- des moyens de calcul dans lesquels est mémorisée une modélisation bidimensionnelle axisymétrique des transferts thermiques qui interviennent dans l'ensemble
- 30 multicouche constitué par l'échantillon et le capteur, ces moyens de calcul permettant de déterminer la valeur du paramètre physique correspondant au signal photothermique de tension mesuré.
- 35 D'autres caractéristiques et avantages de

l'invention ressortiront encore de la description qui suit. Cette description est purement illustrative et non limitative. Elle doit être lue en regard des dessins annexés sur lesquels :

- 5           - la figure 1 représente schématiquement un dispositif pour la mise en oeuvre de l'invention ;
- les figures 2 et 3 représentent schématiquement deux configurations d'analyse possibles ;
- la figure 4 illustre la modélisation thermique
- 10 mise en oeuvre par le dispositif conforme à l'invention ;
- la figure 5 illustre une configuration d'analyse mise en oeuvre pour vérifier la corrélation entre la modélisation proposée par l'invention et les résultats expérimentaux ;
- 15           - les figures 6 et 7 sont des graphes sur lesquels ont été portées, en fonction du paramètre X représenté sur la figure 5, d'une part, l'amplitude et la phase du signal photothermique de tension relevé avec le montage de la figure 5, et, d'autre part, les courbes théoriques
- 20 d'amplitude et de phase théoriques du signal de tension calculé à partir de la modélisation mise en oeuvre par le dispositif de l'invention.

Le dispositif représenté sur la figure 1 comporte une source 1 d'excitation d'un milliwatt de puissance,

25 émettant un faisceau F de lumière monochromatique sur un échantillon 2 à analyser. En sortie de cette source 1, le faisceau F est modulé par des moyens qui peuvent être constitués par un hacheur mécanique classique, ou encore ainsi qu'on l'a représenté sur la figure 1 par un

30 modulateur électro-optique commandé par une unité 3 lui délivrant un signal de modulation. D'autres sources lumineuses d'excitation sont bien entendu envisageables. En particulier, une excitation par une simple LED suffit. D'autres types de modulations sont également possibles,

35 telles qu'en particulier une modulation par techniques

acousto-optiques.

Sur une face de l'échantillon 2, est monté un capteur pyroélectrique 4. Ce capteur pyroélectrique 4 est par exemple du type classique à feuille mince de polyfluorure de vinylidène (PVDF). Le signal de tension aux bornes de ce capteur 4 est envoyé sur un préamplificateur 5 dont le signal de sortie est transmis, en même temps qu'un signal dérivé du signal de modulation, à un amplificateur 6 à détection synchrone du type Stanford SR-850.

Les tensions échantillonnées par l'amplificateur 6 sont envoyées sur les moyens de calcul 7 à l'entrée [desquels ils sont numérisés. Les moyens de calcul 7 traitent l'amplitude et la phase des signaux reçus pour déterminer le paramètre physique de l'échantillon que l'on cherche à mesurer.

On se réfère maintenant plus particulièrement aux figures 2 et 3 sur lesquelles ont été illustrées deux configurations d'analyse possibles.

Dans la configuration de la figure 2, l'échantillon multicouche 2 reçoit directement le faisceau F modulé, le capteur pyroélectrique 4 étant disposé sur la face de l'échantillon 2 opposée à celle qui reçoit le flux lumineux.

Dans une autre configuration possible, appelée "configuration inverse", c'est le capteur pyroélectrique 4 qui reçoit le faisceau F. Sa face dirigée en regard de la source 1 porte une couche noire 8 absorbant l'énergie calorifique du faisceau F.

Pour une description plus détaillée des capteurs pyroélectriques et des montages qui leur sont associés, on pourra avantageusement se référer aux articles :

- "A versatile inverse photopyroelectric (IPPE) technique and instrument for real time observation of the condensation of water vapor in the atmosphere" - Mihai

CHIRTOC, Dane BICANIC, Valer TOSA - Rev. Sci. Instrum.  
62 (9), September 1991 pp. 2257-2261 ;

- "Pyroelectric Sensors for the Photothermal Analysis of  
condensed Phases - H. COUFAL and A. MANDELIS,  
5 Ferroelectrics 1991, Vol. 118, pp. 379-409.

Classiquement, le capteur 4 est composé d'un film  
pyroélectrique plan de surface A et de largeur L,  
métallisé sur ses deux faces (dépôts de faible épaisseur).  
Ce film est caractérisé par une polarisation électrique  
10 spontanée P, fonction de la température T. Il résulte de  
cette polarisation une apparition en surface de charges  
fictives Q dont la densité surfacique  $\sigma$  est égale à la  
composante normale de la polarisation  $P_N$ . Ces charges,  
liées, créent un champ électrique interne qui, par le  
15 déplacement des charges libres qu'il entraîne, aboutit à  
la neutralisation de la charge superficielle. Les  
perturbations d'ordre thermique modifient cet équilibre de  
surface en agissant sur la polarisation. Ces variations  
thermiques de la polarisation sont caractérisées, à une  
20 température donnée, par le coefficient pyroélectrique p  
(en  $\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ). Toute variation de charges liées dans le  
diélectrique, consécutive à une variation de la  
température, peut ainsi être détectée en mesurant la  
différence de potentiel qui s'établit entre les armatures  
25 métalliques.

La tension aux bornes du capteur pyroélectrique  
est donnée par :

$$V = \frac{pL}{\epsilon_0 \epsilon_r A} \left[ \int_1 \theta(r) ds \right] e^{j\omega t}$$

30 avec

$$\theta(r) = \frac{1}{L} \int_1 T(r,z) dz$$

où  $\epsilon_r$  est la permittivité relative caractéristique du



diélectrique (égale environ à 12 pour le PVDF).

On se réfère maintenant à la figure 4. Conformément à l'invention, on considère que l'échantillon 2 et le capteur 4 en contact avec celui-ci constituent un élément à symétrie axiale à transferts thermiques bidimensionnels. L'axe de symétrie est l'axe du faisceau d'excitation F, perpendiculaire aux plans des couches.

La modélisation bidimensionnelle et axisymétrique des transferts thermiques qui s'effectuent au sein de l'ensemble du système échantillon/capteur permet de déterminer le champ de température dans cette structure multicouches et d'établir une relation de calcul entre le signal de tension photopyroélectrique et le signal d'excitation envoyé sur l'échantillon.

L'échantillon que l'on veut étudier est supposé en bon contact thermique sur une surface S de l'armature du détecteur. L'absorption lumineuse dans ce système échantillon/détecteur et la conversion supposée non radiative de l'énergie lumineuse en chaleur, augmente la température du film pyroélectrique (dans une région que l'on suppose limitée à la surface S). Si l'excitation est modulée sinusoïdalement, la variation de température qui en résulte, entraîne à son tour une variation périodique de la charge accumulée dans le pyroélectrique, déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport au flux excitateur.

La modélisation bi-dimensionnelle et axisymétrique des transferts thermiques qui s'effectuent au sein de l'ensemble du système échantillon/détecteur, a permis dans un premier temps, de déterminer le champ de température dans cette structure multicouches et de calculer ensuite le signal photopyroélectrique.

L'expression du flux excitateur est :

$$I_1(r,t) = I(r) \frac{1 + e^{j\omega t}}{2}$$

Lorsque l'excitation est un laser à profil

gaussien, l'éclairement est de la forme :

$$I(r) = I_0 e^{-\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right)}$$

où  $I_0$  est la densité de puissance au centre du faisceau  
 5 laser,  $r_0$  le rayon d'excitation pour lequel la valeur de  
 $\phi_0$  est divisée par  $e$  ( $I_0 = P / \pi r_0^2$ ). Le faisceau est  
 normal à la surface ; il faut tenir compte des flux  
 radiatifs réfléchis  $I_i^-$  et transmis  $I_i^+$  se propageant  
 parallèlement à l'axe du cylindre, ceci dans chacune des  
 10 couches du système. Il faut alors résoudre le système de  
 deux équations issues de l'équation de transfert dans les  
 deux directions particulières. Si  $i$  est l'indice de la  
 couche et  $\beta_i$  le coefficient d'absorption optique donné  
 relativement à cette couche, on a alors :

15

$$\frac{\partial I_i^+(r,z)}{\partial z} + \beta_i I_i^+(r,z) = 0$$

$$\frac{\partial I_i^-(r,z)}{\partial z} - \beta_i I_i^-(r,z) = 0$$

20

dont les solutions sont :

25

$$I_i^+(r,z) = P_i e^{-\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right)} e^{-\beta_i z}$$

$$I_i^-(r,z) = M_i e^{-\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right)} e^{\beta_i z}$$

On néglige ici la diffusion de la lumière. Les  
 30 conditions aux limites en  $z$  nous permettent de calculer  
 les coefficients  $P_i$  et  $M_i$ , et par suite, d'en déduire  
 l'expression des sources de chaleur générée au sein de

chacune des couches i :

$$G_i(r,z) = - \operatorname{div} I_i^+(r,z)$$

$$E_i(r,z) = - \operatorname{div} I_i^-(r,z)$$

- 5 Les flux radiatifs n'ayant pas ici de composantes radiales, ces expressions deviennent dans le cas d'une source modulée de pulsation  $\omega$  :

$$10 \quad G_i(r,z) = \frac{1}{2} \beta_i P_i e^{-\left[\frac{r}{r_i}\right]} e^{-\beta_i z} e^{j\omega t}$$

$$E_i(r,z) = \frac{1}{2} \beta_i M_i e^{-\left[\frac{r}{r_i}\right]} e^{-\beta_i z} e^{j\omega t}$$

- On suppose que l'absorption de l'énergie est totale et que celle-ci est intégralement convertie en chaleur. On suppose réaliser les conditions d'adiabaticité des parois latérales. La résolution de l'équation de la chaleur dans chacune des couches nous permet alors de déterminer complètement le champ de température dans l'échantillon et dans le pyroélectrique. Cette équation relativement à une couche i a pour expression :

$$\boxed{-k_i \Delta T_i + \rho_i c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = G_i + E_i}$$

25 où

- $K_i$  est la conductivité thermique de la couche i,
- $T_i$  la température de la couche i,
- $r_i$  la masse volumique,
- $c_i$  la chaleur spécifique,
- 30 -  $G_i$  et  $E_i$  les termes de sources de chaleur générée dans la couche i.

La température s'exprime alors comme la somme de trois composantes :

$$T_i(r,z,t) = T_{amb} + T_c(r,z) + T_s(r,z)e^{j\omega t}$$

où

$T_{amb}$  est la température ambiante,

5  $T_c(r, z)$  la composante continue de la température,

$T_a(r, z)$  la composante alternative en tout point de la  
couche i.

Pour la détermination du signal  
photopyroélectrique, seule la composante dynamique de la  
10 température est à prendre en compte. Elle a pour  
expression :

$$T_H(r, z) = \sum_{n=0}^{\infty} J_0(\lambda_n r) \{ A_{1,n} e^{\sigma_{1,n} z} + B_{1,n} e^{-\sigma_{1,n} z} - E_{1,n} e^{\beta_1 z} - G_{1,n} e^{-\beta_1 z} \}$$

15 où

$r_c$  étant le rayon de l'échantillon,

$$\lambda_n = \frac{b_n}{r_c}$$

$b_n$  est le n-ième zéro de  $J_1$ ,

20

$$\sigma_{1,n} = \lambda_n^2 + j \frac{\omega}{\alpha_1}$$

$\alpha_i$  est la diffusivité du milieu dans la couche i,

$$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i}$$

25 et enfin,  $\beta_i$  est le coefficient d'absorption optique de la  
couche i.

Les constantes  $A_{i,n}$  sont déterminées par les  
conditions aux limites sur z, à savoir :

- conditions mixtes et coefficients d'échange en  
30 face avant et arrière,
- conservation du flux et égalité des températures  
aux interfaces.

Les termes  $E_{i,n}$  et  $G_{i,n}$  sont fonctions entre autre de coefficients  $I_n$  obtenus en décomposant les termes de sources sur la base des fonctions de Bessel telles que  $J_0$  :

$$E_{i,n} = \frac{\beta_i}{2k_i(\beta_i^2 - \sigma_{i,n}^2)} M_i I_n$$

$$G_{i,n} = \frac{\beta_i}{2k_i(\beta_i^2 - \sigma_{i,n}^2)} P_i I_n$$

avec

$$I_n = \frac{\frac{r_i^2}{r_c^2} e^{-\frac{\lambda_n^2 r_i^2}{4}}}{J_0^2(\lambda_n r_c)}$$

Si on choisit pour  $i$  l'indice correspondant à la

couche du pyroélectrique, on peut alors en déduire l'expression de la tension pyroélectrique :

$$V_{PPE}(\omega) = - \frac{p}{\epsilon} q \left[ \left[ \frac{X_{i0}}{\sigma_{i0}} - \frac{Y_{i0}}{\beta_i} \right] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\lambda_n r_c)}{\lambda_n r_c} \left[ \frac{X_{in}}{\sigma_{in}} - \frac{Y_{in}}{\beta_i} \right] \right] A(\omega) e^{j\omega x}$$

avec

$$X_{in} = A_{in} (e^{-\sigma_{in} l_i} - e^{-\sigma_{in} l_{i-1}}) + B_{in} (e^{\sigma_{in} l_{i-1}} - e^{\sigma_{in} l_i})$$

$$Y_{in} = E_{in} (e^{-\beta_i l_i} - e^{-\beta_i l_{i-1}}) + G_{in} (e^{\beta_i l_{i-1}} - e^{\beta_i l_i})$$

$q$ , le rapport des surfaces échantillon/détecteur,  
 $A(\omega)$ , la fonction de transfert du réseau électrique formé du détecteur connecté à un préamplificateur convertisseur courant-tension.

Il s'agit ici de quantités complexes. On peut

alors écrire cette expression en coordonnées polaires et en tirer les valeurs de l'amplitude et de la phase du signal photopyroélectrique.

Les moyens de calcul 7 mémorisent cette  
5 modélisation et sont programmés de façon à résoudre cette équation pour déterminer, à partir de l'amplitude et de la phase qu'ils reçoivent, le paramètre physique que l'on cherche à mesurer.

Dans une variante possible, les moyens de calcul  
10 déterminent des courbes théoriques donnant la phase ou l'amplitude en fonction du paramètre que l'on cherche à mesurer, et l'on détermine ce paramètre à partir de la phase ou de l'amplitude mesurées, en utilisant ces courbes comme abaque.

15 On notera que la modélisation proposée permet de déterminer la tension théorique aux bornes du capteur pyroélectrique à partir de la connaissance, d'une part, de la puissance et de la modulation du faisceau d'excitation et, d'autre part, de la diffusivité thermique, de  
20 l'absorption et de l'épaisseur de chaque couche de l'ensemble échantillon/capteur.

Le dispositif conforme à l'invention est  
avantageusement utilisé pour le suivi des changements d'une structure physique et notamment pour le suivi de  
25 phénomènes de sédimentation ou de croissance de couche. Dans ce cas, préférentiellement mais non nécessairement l'échantillon analysé est modélisé comme un stratifié bicouche. La longueur d'onde du faisceau d'excitation est choisie de façon à différencier les deux couches  
30 adjacentes. L'invention est en particulier avantageusement mise en oeuvre pour le suivi de la sédimentation ou de la coagulation d'échantillons de sang.

Dans le cas du suivi d'une sédimentation  
érythrocytaire, on peut en première approximation  
35 considérer l'échantillon sanguin comme un stratifié bi-

couche, constitué d'une couche de sang pratiquement opaque à l'excitation et d'une couche de plasma semi-transparente à la longueur d'onde du faisceau d'excitation et dont l'épaisseur croît avec le temps. Connaissant notamment la  
5 conductivité thermique du sang et du plasma (resp. 0,58 et 0,56 W/m/K), leur masse volumique (resp. 1026 et 1108 kg/m<sup>3</sup>), leur chaleur spécifique (4180 J/kg/K à la fois pour le plasma et le sang), il est possible de déterminer à tout instant, en fonction des mesures de l'amplitude et  
10 de la phase du signal photothermique, l'épaisseur de la couche de plasma. L'épaisseur totale de l'ensemble constitué par l'échantillon à analyser et le capteur pyroélectrique est de l'ordre de 1 mm.

Pour l'analyse d'un suivi de coagulation, on  
15 travaille préférentiellement en configuration inverse de façon que l'échantillon ne soit pas perturbé optiquement.

L'invention trouve également avantageusement d'autres applications. En particulier, elle peut être utilisée pour la détection d'apparitions de bactéries ou  
20 pour le suivi de la croissance de cellules, phénomènes dont les techniques photothermiques classiques ne permettent pas de rendre compte.

On se réfère maintenant à la figure 5. On a représenté sur cette figure la configuration d'analyse  
25 avec laquelle il a été vérifié que la modélisation mise en oeuvre par le dispositif conforme à l'invention était convenablement corrélée avec l'expérimentation.

L'échantillon 2 est un échantillon d'eau dans lequel est disposée une feuille 9 d'aluminium à surface  
30 noircie qu'il est possible d'écarter ou de rapprocher du capteur 4. On a référencé par X la distance entre le capteur 4 et la surface 8.

L'amplitude V et la phase  $\emptyset$  du signal de tension mesuré sur le capteur 4 ont été portées pour plusieurs  
35 valeurs de la distance X sur les graphes des figures 6 et

7. On a également porté sur ces graphes les courbes  $V_c$  et  $\phi_c$  d'amplitude et de phase calculées à l'aide de la modélisation mise en oeuvre par le dispositif conforme à l'invention. Ces graphes montrent que la modélisation  
5 proposée permet effectivement d'avoir accès par le calcul à des valeurs bien corrélées aux valeurs mesurées expérimentalement.

On a décrit l'invention dans le cas où le faisceau lumineux envoyé sur l'échantillon est un faisceau modulé  
10 sinusoïdalement. Bien entendu, l'invention s'applique également dans le cas où l'excitation de l'échantillon est du type pseudo-aléatoire. On se référera à cet égard avantageusement au brevet français de la Demanderesse publié sous le numéro 2 663 745.

15 On notera qu'un des avantages de l'invention est de permettre une analyse à une fréquence de modulation inférieure à 1 Hz, ce qui permet de travailler avec des épaisseurs d'échantillons allant jusqu'au mm.



**REVENDECATIONS**

1. Dispositif d'analyse photothermique d'un matériau structuré en couches, pour la détermination d'au moins un paramètre physique d'une de ces couches, tel que son épaisseur, sa diffusivité, son absorption optique, comportant:

- une source (1) pour l'émission d'un signal lumineux d'excitation en direction d'un échantillon (2) du matériau à analyser, la direction d'incidence de ce signal par rapport à l'échantillon étant perpendiculaire aux plans des couches de celui-ci ;
- des moyens (3) pour la modulation en amplitude de ce signal d'excitation,
- un capteur (4) pyroélectrique en contact thermique avec une face de l'échantillon, cette face étant parallèle aux plans desdites couches,
- des moyens (5, 6) pour mesurer un signal photothermique de tension aux bornes de ce capteur pyroélectrique, caractérisé en ce qu'il comporte en outre:
  - des moyens pour déterminer au moins une valeur numérique représentative de l'amplitude dudit signal photothermique et/ou au moins une valeur numérique représentative du déphasage entre ce signal photothermique et le signal d'excitation ;
  - des moyens (7) de calcul dans lesquels est mémorisée une modélisation bidimensionnelle axisymétrique des transferts thermiques qui interviennent dans l'ensemble multicouche constitué par l'échantillon (2) et le capteur (4), ces moyens de calcul permettant de déterminer la valeur du paramètre physique correspondant au signal photothermique de tension mesuré.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens (5, 6) pour mesurer le signal photothermique de tension et pour déterminer une valeur numérique représentative de son amplitude et/ou de

son déphasage comportent des moyens pour mémoriser les valeurs numériques correspondant à des acquisitions de signal photothermiques réalisées à intervalles de temps réguliers, de sorte qu'il est possible de réaliser un  
5 suivi d'échantillons évolutifs.

3. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de calcul modélisent selon un flux gaussien le flux du signal d'excitation.

10 4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la modélisation mémorisée dans les moyens de calcul prend en compte les flux radiatifs transmis et réfléchis dans chacune des couches de l'ensemble constitué par l'échantillon et le  
15 capteur.

5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, pour l'analyse d'une sédimentation ou d'une croissance de couche.

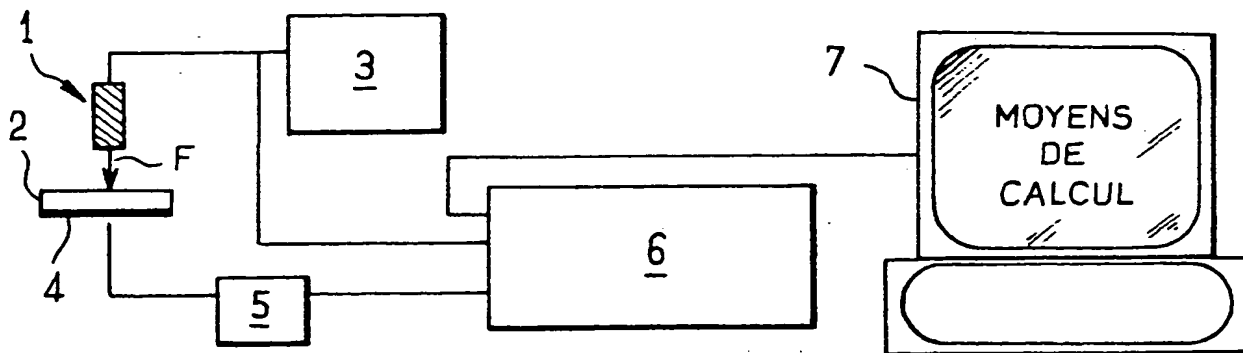
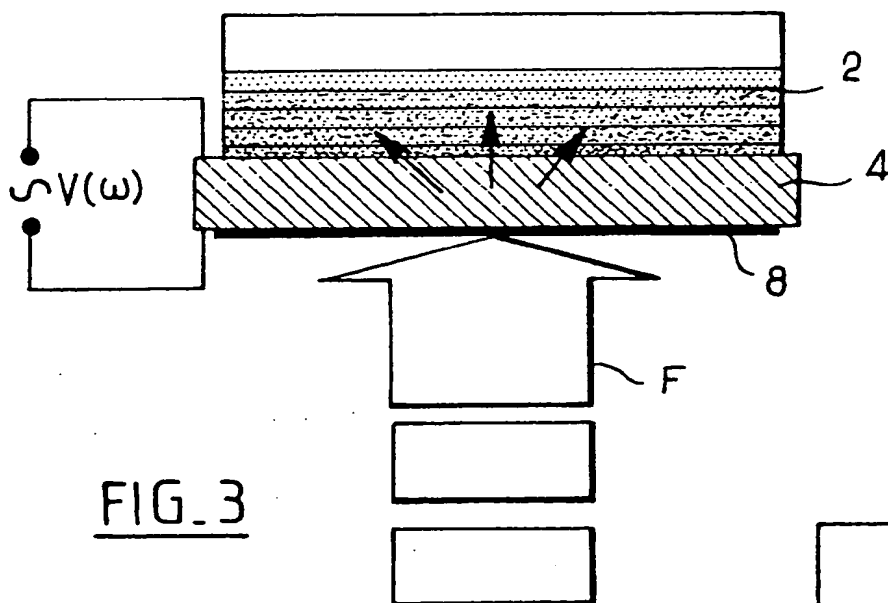
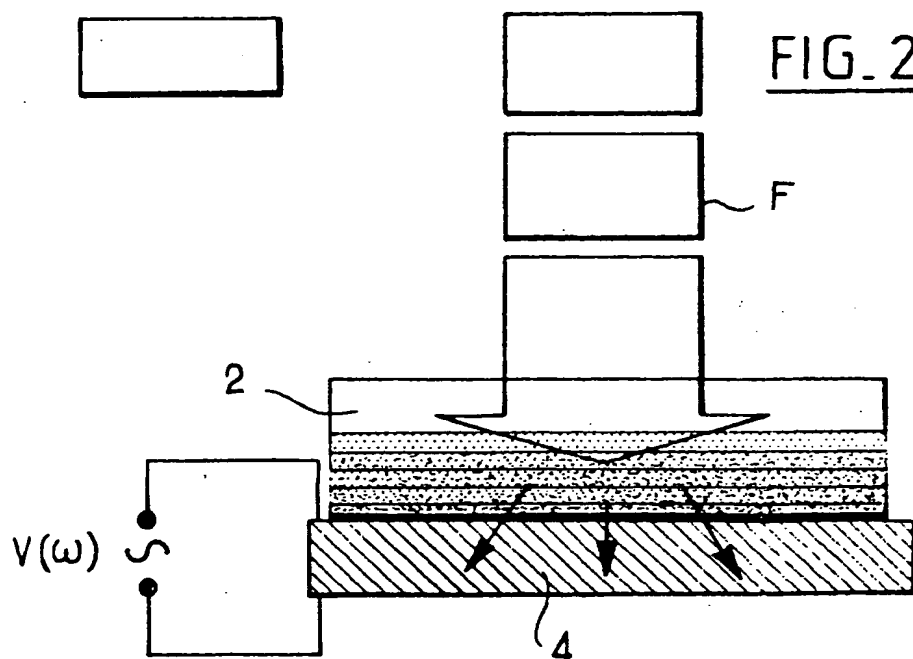
20 6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de calcul modélisent l'échantillon comme un stratifié bicouche.

7. Dispositif selon l'une des revendications 5 ou 6, pour l'analyse de la sédimentation d'un échantillon de sang.

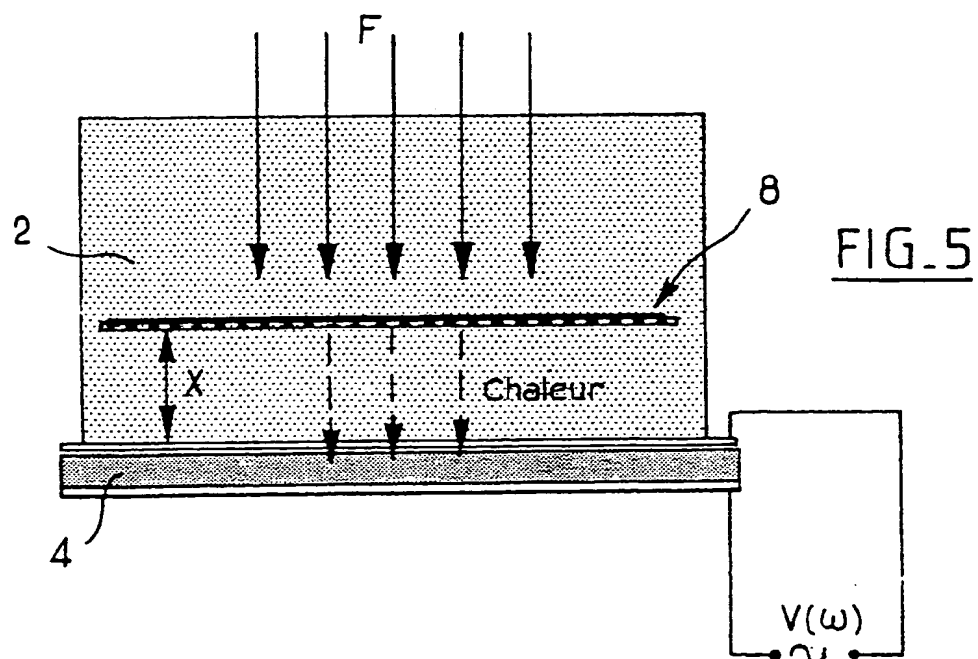
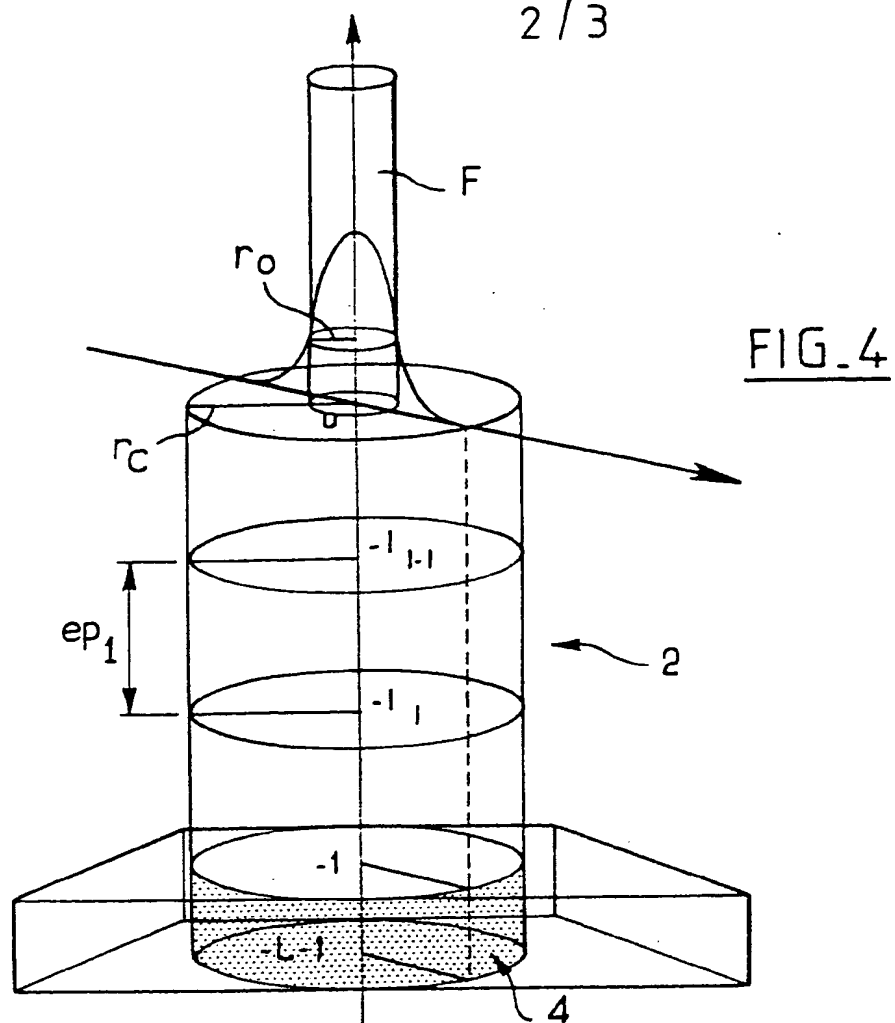
25 8. Dispositif selon l'une des revendications 5 ou 6, pour l'analyse de la coagulation d'un échantillon de sang.

9. Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le signal d'excitation  
30 est modulé à une fréquence de l'ordre de ou inférieure à 1 Hz.

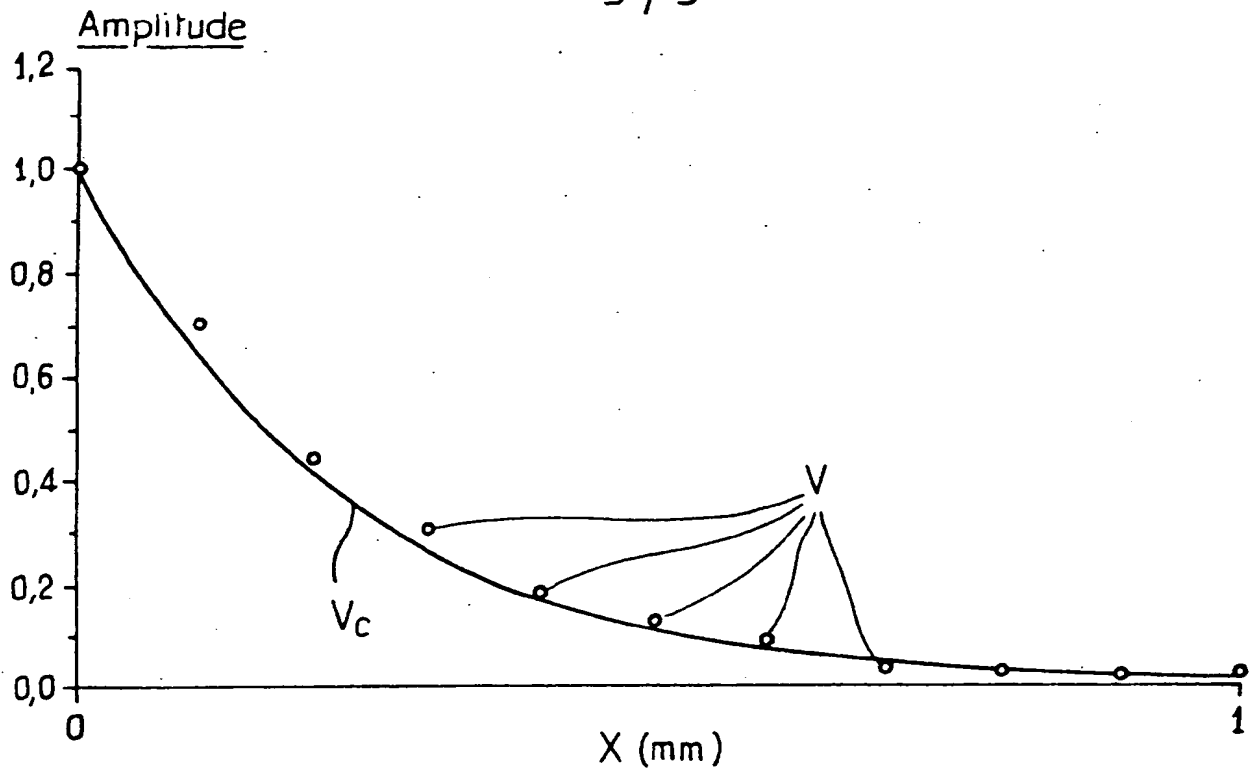
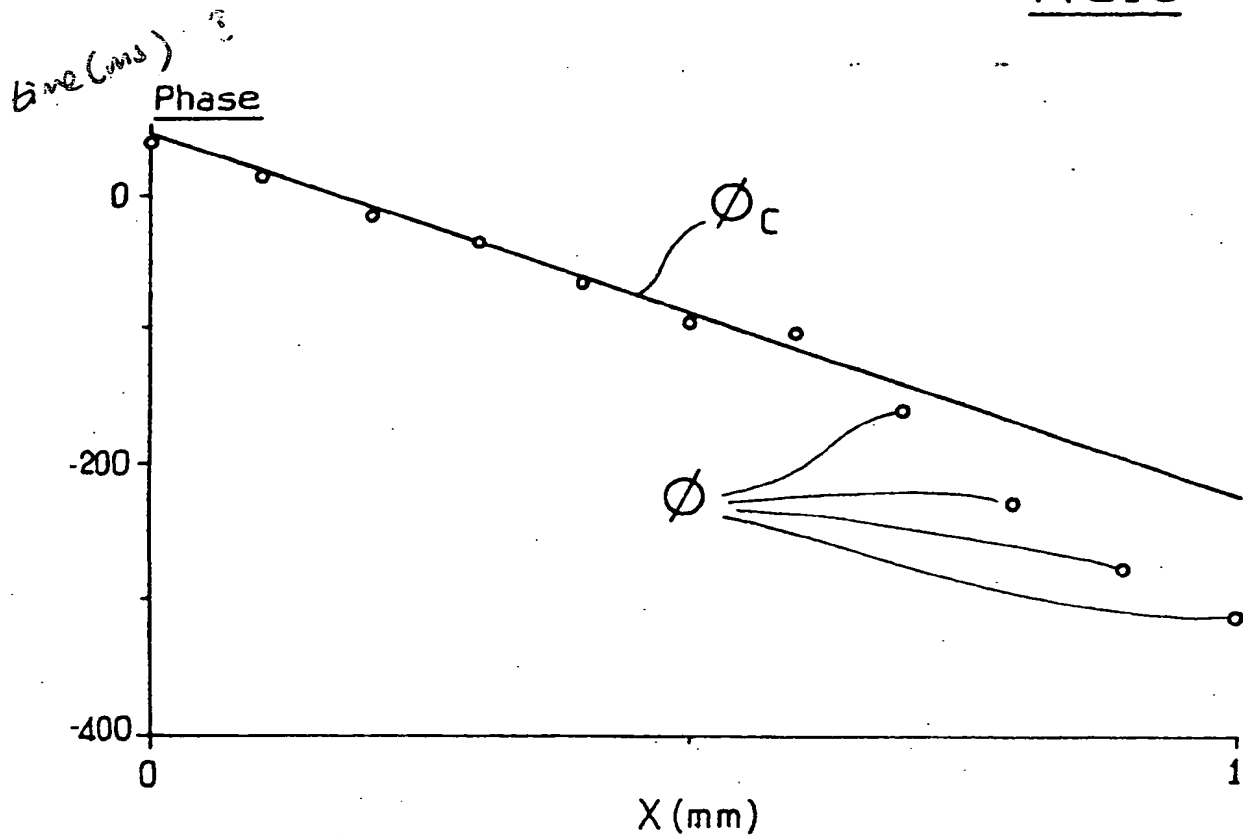
1 / 3

FIG. 1FIG. 3FIG. 2

2 / 3



3 / 3

FIG. 6FIG. 7

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 494972  
FR 9400471

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol.1, no.12, Décembre 1990, BRISTOL GB pages 1363 - 1370, XP175751 C. CHRISTOFIDES ET AL. * alinéa 2.1; figure 1 *	1,2
Y,D	REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, vol.62, no.9, Septembre 1991, NEW YORK US pages 2257 - 2261 M. CHIRTOC ET AL. * page 2257 - page 2258 *	1,2
A,D	FERROELECTRICS, vol.118, 1991, US pages 379 - 409 H. COUFAL * le document en entier *	1
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol.71, no.7, 1 Avril 1992, WOODBURY, NY, US pages 3238 - 3248, XP295978 E. P. VISSER ET AL. * alinéa III *	1
A	REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUEE, vol.24, no.12, Décembre 1989, PARIS FR pages 1119 - 1128, XP80289 C. GOBBÉ ET AL. * alinéa 2.1 *	1
A	REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, vol.58, no.11, Novembre 1987, NEW YORK US pages 2024 - 2032 J. F. POWER ET AL. * alinéa C. *	1
--- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
7 Octobre 1994		Brison, O
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (01.92) (P04C13)

The present invention relates to an arrangement for the thermal photopyroelectric analysis of materials with a layered structure.

5 Photothermal methods, which are a fairly recent development, are particularly suitable for the analysis of the structure and thermophysical properties of thin layer materials. They can be used in particular in the case of solid materials, but can also be employed for the  
10 characterisation of liquids or gases.

The methods consist in exposing a sample to be analysed to a modulated excitation radiation, for example by means of a mechanical chopper, and following the evolution of a  
15 photothermal signal depending on the temperature of a region of the sample. The amplitude of the measured photothermal signal and its phase difference with respect to the excitation radiation enable certain parameters of the sample to be evaluated, such as its absorptivity, its  
20 thermal diffusivity, its structure and its internal defects, etc.

Among the techniques used up to now for measuring a photothermal signal, the following may be mentioned:

- 25 - Infrared radiometry, in which the variations in emissivity of the heated zone are detected by means of an array of infrared radiometric detection devices (pinpoint sensor or thermographic camera); specific applications of photothermal radiometry have in  
30 particular been described in the French patents granted in the name of the applicant and published under nos. 2 593 917 and 2 663 745;
- The mirage effect, in which a "probe" laser beam is used that traverses the layer of air in the vicinity of

This Page Blank (usp10)



the surface, and which is deflected by the refractive index gradient produced by the rise in temperature.

This detection method, which is much more sensitive than the radiometric method, has certain disadvantages,

5 however, particularly as regards the regulation of the distance of the probe beam with respect to the sample;

- Sensors employing thin film pyroelectric materials, which are likewise extremely sensitive and are at the same time inexpensive. These may conveniently be used

10 in the case of non-solid materials (liquids, pastes, gels, etc.).

Pyroelectric detection of several orders of magnitude more sensitive than infrared radiometry enables useful signals

15 to be obtained using excitation strengths that are approximately 100 times smaller. Photopyroelectric analysis is therefore particularly advantageous for analysing thermally unstable materials such as liquids that may exhibit convection phenomena.

20

Furthermore, the cost of the excitation means as well as their size are considerably reduced.

These advantages open up new areas of applications for

25 photothermal analysis. Pyroelectric techniques enable applications of photothermal analysis to be considered in the medical field (sedimentation, blood coagulation), in biology (development of cellular layers), in mineralogy (granulometry studies) and in chemistry (phase change  
30 studies).

Up to now, however, photopyroelectric techniques have allowed only empirical analyses to be performed, by

This page blank (uspio)

comparison with predetermined experimental data. The measurements that were made were compared with nomograms of families of curves representing values of the physical parameter or parameters to be determined.

5

The invention *per se* provides an arrangement enabling quantitative analyses of samples with a thin layer structure to be carried out without having to establish families of experimental comparison curves before every measurement and for each type of sample. To this end the arrangement according to the invention employs a model that is adapted to the thermal behaviour of the samples.

It has already been proposed in photopyroelectric techniques to employ one-dimensional models of the thermal transfers occurring in the analysed samples. In this connection reference may advantageously be made to the following publications:

- \* A. MANDELIS, M.M. ZVER, "THEORY OF PHOTOPYROELECTRIC SPECTROSCOPY OF SOLIDS" - J. Appl. Phys. 57, 4421 (1985).
- \* M. CHIRTOC, G. MIHAILESCU, Phys. Rev B40, 9606 (1989).

These one-dimensional models are, however, insufficient to take account of thermal transfers that occur when a cylindrical excitation beam of small radius is used.

30

The invention *per se* proposes to use an axially symmetrical two-dimensional model of the thermal transfers taking place in the analysed multilayer samples.

Such a model is already known and has already been used in particular in photothermal radiometry. Reference may advantageously be made in this connection to the thesis:

Blank (uspto)

"Photothermal Radiometry applied to the characterisation and monitoring of the thermal treatment of metals"

F. POTIER, 30 November 1989 - UNIVERSITY OF RHEIMS,  
CHAMPAGNE-ARDENNES, Energetics Department.

5

Up to now such a model has not been used for thermal photopyroelectric analysis.

Nevertheless, it is found that there is an extremely good  
10 correlation between this model and experimental values.

Furthermore, such a model also enables the thermal transfers that take place between the pyroelectric sensor and the analysed sample as well as in the pyroelectric  
15 sensor itself to be taken into account, the sample and the pyroelectric sensor being modelled as a multilayer assembly.

The invention proposes an arrangement for the photothermal  
20 analysis of a material with a layered structure, in order to determine at least one physical parameter of one of these layers, such as its thickness, its thermal diffusivity or its optical absorption, such arrangement comprising:

- 25 - a source for the emission of a luminous excitation signal in the direction of a sample of the material to be analysed, the direction of incidence of this signal with respect to the sample being perpendicular to the planes of the layers of the latter,
- 30 - means for modulating the amplitude of this excitation signal,

This Page Blank (uspto)

- a pyroelectric sensor in thermal contact with one side of the sample, this side being parallel to the planes of the said layers,

- means for measuring a photothermal voltage signal at the terminals of this pyroelectric sensor,

characterised in that it comprises in addition:

- means for determining at least one numerical value representative of the amplitude of the said photothermal signal and/or at least one numerical value representative of the phase difference between this photothermal signal and the excitation signal,

- calculation means in which is stored a two-dimensional axially symmetrical model of the thermal transfers that occur in the multilayer assembly consisting of the sample and the sensor, these calculation means enabling the value of the physical parameter corresponding to the measured photothermal voltage signal to be determined.

Other characteristics and advantages of the invention will also follow from the following description, which is purely illustrative and does not restrict the invention. This description should be read having regard to the accompanying drawings, in which:

- Fig. 1 shows diagrammatically an arrangement for the implementation of the invention,

- Figs. 2 and 3 show diagrammatically two possible analysis configurations,

- Fig. 4 illustrates the thermal model employed by the arrangement according to the invention,

This Page Blank (uspto)



- Fig. 5 illustrates an analysis configuration used to verify the correlation between the model proposed by the invention and the experimental results,

5

- Figs. 6 and 7 are graphs on which are plotted, as a function of the parameter X shown in Fig. 5, on the one hand the amplitude and the phase of the photothermal voltage signal recorded with the arrangement of Fig. 5, and on the other hand the theoretical curves of the amplitude and phase of the voltage signal calculated from the model employed by the arrangement of the invention.

15 The arrangement shown in Fig. 1 comprises an excitation source 1 of 1 mW power, emitting a beam F of monochromatic light onto a sample 2 to be analysed. At the output of this source 1 the beam F is modulated by means that may consist of a conventional mechanical chopper, or even, as  
20 is shown in Fig. 1, of an electrooptical modulator controlled by a unit 3 that supplies a modulation signal thereto. Other luminous excitation sources are of course also possible. In particular, an excitation by a simple LED is sufficient. Other types of modulation are also  
25 possible, such as in particular a modulation by acoustical-optical techniques.

A pyroelectric sensor 4 is mounted on one side of the sample 2. This pyroelectric sensor 4 is for example of the  
30 conventional thin film type comprising polyvinylidene fluoride (PVDF). The voltage signal at the terminals of this sensor 4 is passed to a preamplifier 5 whose output signal is transmitted, at the same time as a signal derived

Page blank (uspto)

from the modulation signal, to a Stanford SR-850 type synchronous detection amplifier 6.

The voltages sampled by the amplifier 6 are passed to the calculation means 7, at the input of which they are digitised. The calculation means 7 process the amplitude and the phase of the received signals in order to determine the physical parameter of the sample that it is desired to measure.

10

Reference will now be made more specifically to Figs. 2 and 3, which illustrate two possible analysis configurations.

15

In the configuration of Fig. 2, the multilayer sample 2 directly receives the modulated beam F, the pyroelectric sensor 4 being arranged on the side of the sample 2 opposite to that which receives the luminous flux.

20

In another possible configuration, termed "inverse configuration", it is the pyroelectric sensor 4 that receives the beam F. Its side facing opposite the source 1 carries a black layer 8 that absorbs the thermal energy of the beam F.

25

For a more detailed description of the pyroelectric sensors and arrangements with which they are associated, reference may advantageously be made to the following articles:

30

- "A versatile inverse photopyroelectric (IPPE) technique and instrument for real time observation of the condensation of water vapor in the atmosphere" - Mihai CHIRTOC, Dane BICANIC, Valer TOSA - Rev. Sci. Instrum. 62 (9), September 1991 pp. 2257-2261;

This Page blank (uspto)

This Page blank (uspto)

This Page blank (uspto)

"Pyroelectric Sensors for the Photothermal Analysis of Condensed Phases" - H. COUFAL and A. MANDELIS, Ferroelectrics 1991, Vol. 118, pp. 379-409.

5 Conventionally, the sensor 4 is composed of a flat pyroelectric film of surface area  $A$  and width  $L$ , metallised on both its sides (small thickness deposits). This film is characterised by a spontaneous electrical polarisation  $P$ , which is a function of the temperature  $T$ . As a result of  
10 this polarisation phantom charges  $Q$  are formed on the surface, the surface density signal  $\sigma$  of which is equal to the perpendicular component of the polarisation  $P_N$ . These coupled charges create an internal electrical field which, due to the displacement of the free charges that it causes,  
15 leads to the neutralisation of the surface charge. The thermal order perturbations modify this surface equilibrium by acting on the polarisation. These thermal variations of the polarisation are characterised, at a given temperature, by the pyroelectric coefficient  $p$  (in  $\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ). Any coupled  
20 charge variation in the dielectric as a result of a variation in the temperature may therefore be detected by measuring the potential difference that is established between the metal armatures.

25 The voltage at the terminals of the pyroelectric sensor is given by:

$$V = \frac{pL}{\epsilon_0 \epsilon_r A} \left[ \int_1^2 \theta(r) ds \right] e^{j\omega t}$$

in which

$$\theta(r) = \frac{1}{L} \int_1^L T(r, z) dz$$

This Page Blank (uspic)

where  $\epsilon_r$  is the characteristic relative permittivity of the dielectric (equal to about 12 for PVDF).

Reference will now be made to Fig. 4. In accordance with the invention, the sample 2 and the sensor 4 in contact with the latter are regarded as forming an axially symmetrical element with two-dimensional thermal transfers. The axis of symmetry is the axis of the excitation beam F, perpendicular to the planes of the layers.

The two-dimensional and axially symmetrical model of the thermal transfers that take place within the assembly of the sample/sensor system enables the temperature field in this multilayer structure to be determined and allows a calculation relationship to be established between the photopyroelectric voltage signal and the excitation signal passed to the sample.

The sample that will now be described is assumed to be in good thermal contact with a surface S of the armature of the detector. The light absorption in this sample/detector system and the conversion, assumed to be non-radiative, of the light energy into heat increases the temperature of the pyroelectric film (in a region that is assumed to be limited to the surface S). If the excitation is modulated sinusoidally, the resultant temperature variation produces in turn a periodic variation of the charge accumulated in the pyroelectric, displaced in phase by an angle  $\phi$  with respect to the excitation flux.

The two-dimensional and axially symmetrical model of the thermal transfers that take place within the assembly of

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)



the sample/detector system has in the first place enabled the temperature field in this multilayer structure to be determined, and then the photopyroelectric signal to be calculated.

5

The expression for the excitation flux is:

$$I_1(r,t) = I(r) \frac{1+e^{-\alpha z}}{2}$$

If the excitation is a laser with a Gaussian-type profile, the illumination is of the form:

$$I(r) = I_0 e^{-\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right)}$$

10

where  $I_0$  is the power density at the centre of the laser beam,  $r_0$  is the excitation radius for which the value of  $\phi_0$  is divided by  $e$  ( $I_0 = P / \pi r_0^2$ ). The beam is perpendicular to the surface; the reflected radiation flux  $I_1^-$  and transmitted radiation flux  $I_1^+$  that are propagated parallel to the axis of the cylinder should be taken into account in each of the layers of the system. The system of two equations resulting from the transfer equation should then be resolved in the two specific directions. If  $i$  is the index of the layer and  $\beta_i$  is the given optical absorption coefficient relative to this layer, then we have

15

20

$$\frac{\partial I_1^+(r,z)}{\partial z} + \beta_i I_1^+(r,z) = 0$$

$$\frac{\partial I_1^-(r,z)}{\partial z} - \beta_i I_1^-(r,z) = 0$$

the solutions of which are:

$$I_1^+(r,z) = P_i e^{-\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right)} e^{-\beta_i z}$$

$$I_1^-(r,z) = M_i e^{-\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right)} e^{\beta_i z}$$

25

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

The diffusion of the light is ignored here. The conditions on the limits in  $z$  allow us to calculate the coefficients  $P_i$  and  $M_i$ , and consequently to deduce therefrom the expression for the sources of heat generated within each of the

5 layers  $i$ :

$$\begin{aligned} G_i(r,z) &= -\operatorname{div} I_i^*(r,z) \\ E_i(r,z) &= -\operatorname{div} I_i(r,z) \end{aligned}$$

Since the radiation fluxes do not in this case have radial components, these expressions become in the case of a

10 modulated pulsation source  $\omega$ :

$$\begin{aligned} G_i(r,z) &= \frac{1}{2} \beta_i P_i e^{-\left[\frac{r^2}{r_0^2}\right]} e^{\beta_i z} e^{i\omega t} \\ E_i(r,z) &= \frac{1}{2} \beta_i M_i e^{-\left[\frac{r^2}{r_0^2}\right]} e^{\beta_i z} e^{i\omega t} \end{aligned}$$

It is assumed that the absorption of the energy is complete and that it is wholly converted into heat. It is also

15 assumed that adiabatic conditions apply to the side walls.

The solution of the equation for the heat in each of the layers now enables us to calculate fully the temperature field in the sample and in the pyroelectric. This equation relating to a layer  $i$  takes the form:

$$-K_i \Delta T_i + \rho_i c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = G_i + E_i$$

20

where

- $K_i$  is the thermal conductivity of the layer  $i$ ,
- $T_i$  is the temperature of the layer  $i$ ,
- $r_i$  is the density,
- 25 -  $c_i$  is the specific heat,
- $G_i$  and  $E_i$  are the terms of sources of heat generated in the layer  $i$ .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The temperature is then expressed as the sum of three components:

$$T_i(r,z,t) = T_{amb} + T_c(r,z) + T_a(r,z)e^{j\omega t}$$

where

- 5  $T_{amb}$  is the ambient temperature,  
 $T_c(r,z)$  is the continuous component of the temperature,  
 $T_a(r,z)$  is the alternative component at any point in the layer i.

- 10 In order to determine the photopyroelectric signal, only the dynamic component of the temperature has to be taken into account. This has the following form:

$$T_H(r,z) = \sum_{n=0}^{\infty} J_0(\lambda_n r) \{ A_{1,n} e^{\sigma_{1,n} z} + B_{1,n} e^{-\sigma_{1,n} z} + E_{1,n} e^{\beta_1 z} + G_{1,n} e^{-\beta_1 z} \}$$

where

- 15  $r_c$  being the radius of the sample,

$$\lambda_n = \frac{b_n}{r_c}$$

$b_n$  is the nth zero of  $J_1$ ,

$$\sigma_{1,n} = \lambda_n^2 + j \frac{\omega}{\alpha_1}$$

20

$\alpha_1$  is the thermal diffusivity of the medium in the layer i,

$$\alpha_1 = \frac{k_1}{\rho_1 c_1}$$

- and, finally,  $\beta_1$  is the coefficient of optical absorption of  
 25 the layer i.

The constants  $A_{i,n}$  are determined by the conditions at the limits on z, namely:

**This Page Blank (uspto)**

- mixed conditions and exchange coefficients at the front and rear side,
- conservation of the flux and equality of the temperatures at the interfaces.

The terms  $E_{i,n}$  and  $G_{i,n}$  are functions of, *inter alia*, coefficients  $I_n$  obtained by resolving the terms of sources based on Bessel functions such as  $J_0$ :

$$E_{i,n} = \frac{\beta_i}{2k_i(\beta_i^2 - \sigma_{i,n}^2)} M_i I_n$$

$$G_{i,n} = \frac{\beta_i}{2k_i(\beta_i^2 - \sigma_{i,n}^2)} P_i I_n$$

where

$$I_n = \frac{\frac{r_1}{r_2} e^{-\frac{\lambda_n^2 r_2^2}{4}}}{J_0^2(\lambda_n r_1)}$$

If the index corresponding to the layer of the pyroelectric is chosen for  $i$ , then one may deduce therefrom the expression for the pyroelectric voltage:

$$V_{PPE}(\omega) = - \frac{p}{\varepsilon} q \left[ \left[ \frac{X_{i0}}{\sigma_{i0}} - \frac{Y_{i0}}{\beta_i} \right] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\lambda_n r_c)}{\lambda_n r_c} \left[ \frac{X_{in}}{\sigma_{in}} - \frac{Y_{in}}{\beta_i} \right] \right] A(\omega) e^{j\omega x}$$

where

$$X_{in} = A_{in} (e^{-\sigma_{in} h} - e^{-\sigma_{in} l_{i-1}}) + B_{in} (e^{\sigma_{in} l_{i-1}} - e^{\sigma_{in} h})$$

$$Y_{in} = E_{in} (e^{-\beta_{in} h} - e^{-\beta_{in} l_{i-1}}) + G_{in} (e^{\beta_{in} l_{i-1}} - e^{\beta_{in} h})$$

$q$  is the ratio of the sample/detector surfaces,

This Page Blank (uspic,



$A(\omega)$  is the function transfer of the electrical circuit formed by the detector connected to a current-voltage preamplifier/converter.

- 5 Since we are dealing with complex quantities in this case, this expression may accordingly be written in polar co-ordinates and the values of the amplitude and phase of the photopyroelectric signal may be derived therefrom.
- 10 The calculation means 7 store this model and are programmed so as to solve this equation in order to determine, from the amplitude and the phase that they receive, the physical parameter that it is desired to measure.
- 15 In a possible variant the calculation means determine theoretical curves giving the phase or the amplitude as a function of the parameter that it is desired to measure, this parameter in turn being determined from the measured phase or amplitude by using these curves as a nomogram.
- 20 It should be noted that the proposed model enables the theoretical voltage at the terminals of the pyroelectric sensor to be determined from a knowledge of, on the one hand, the power and modulation of the exchange beam and, on  
25 the other hand, of the thermal diffusivity, absorption and thickness of each layer of the sample/sensor assembly.

The arrangement according to the invention is advantageously used to follow changes in a physical structure and in particular to follow sedimentation or layer growth phenomena. In this case the analysed sample is preferably, but not necessarily, modelled as a stratified bilayer. The wavelength of the excitation beam

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

is chosen so as to differentiate the two adjacent layers. The invention is used particularly advantageously to follow the sedimentation or coagulation of blood samples.

5 In the case where an erythrocyte sedimentation is followed, the blood sample may to a first approximation be regarded as a stratified bilayer, consisting of a blood layer practically opaque to the excitation and a plasma layer semi-transparent to the wavelength of the excitation beam,  
10 the thickness of which increases with time. Knowing in particular the thermal conductivity of blood and plasma (respectively 0.58 and 0.56 W/m/K), their density (respectively 1026 and 1108 kg/m<sup>3</sup>), their specific heat (4180 J/kg/K for both the plasma and blood), it is possible  
15 to determine the thickness of the plasma layer at any point in time, as a function of the measurements of the amplitude and phase of the photothermal signal. The total thickness of the assembly formed by the sample to be analysed and the pyroelectric sensor is of the order of 1 mm.

20

In order to analyse a coagulation behaviour, the inverse configuration is preferably employed so that the sample is not optically disturbed.

25 The invention may also advantageously be used for other applications. In particular it may be used to detect the appearance of bacteria or to follow the growth of cells, which phenomena cannot be handled by conventional photothermal techniques.

30

Reference will now be made to Fig. 5, which shows the analysis configuration by means of which it has been verified that the model employed by the arrangement

THIS PAGE BLANK (USPIO)

according to the invention gives a good correlation with experimental values.

The sample 2 is a water sample in which is immersed an  
5 aluminium film 9 with a blackened surface, which can be  
moved towards or away from the sensor 4. The distance  
between the sensor 4 and the surface 8 is identified by X.

The amplitude  $v$  and the phase  $\phi$  of the voltage signal  
10 measured at the sensor 4 were plotted for several values of  
the distance X on the graphs of Figs. 6 and 7. The  
curves  $V_c$  and  $\phi_c$  of the amplitude and phase calculated by  
means of the model employed by the arrangement according to  
the invention were also plotted on these graphs. These  
15 graphs show that the proposed model effectively enables one  
to obtain by calculation values that are in good  
correlation with the experimentally measured values.

The invention has been described in the case in which the  
20 light beam incident on the sample is a sinusoidally  
modulated beam. However, the invention also applies to the  
case in which the sample is excited in a pseudo-random  
manner. Reference may advantageously be made in this  
connection to the French patent in the name of the  
25 applicant published under no. 2 663 745.

It should be noted that one of the advantages of the  
invention is that it enables an analysis to be carried out  
at a modulation frequency below 1 Hz, which allows one to  
30 work with sample thicknesses of up to 1 mm.

mis Page blank (uspto)

CLAIMS

1. Arrangement for the photothermal analysis of a material with a layered structure, for the determination of at least one physical parameter of one of these layers, such as its thickness, its thermal diffusivity or its optical absorption, comprising:

- 10 - a source (1) for the emission of a luminous excitation signal in the direction of a sample (2) of the material to be analysed, the direction of incidence of this signal with respect to the sample being perpendicular to the planes of the layers of the latter,
- 15 - means (3) for modulating the amplitude of this excitation signal,
- a pyroelectric sensor (4) in thermal contact with one side of the sample, this side being parallel to the planes of the said layers,
- 20 - means (5, 6) for measuring a photothermal voltage signal at the terminals of this pyroelectric sensor,

characterised in that it comprises in addition:

- 25 - means for determining at least one numerical value representative of the amplitude of the said photothermal signal and/or at least one numerical value representative of the phase difference between this photothermal signal and the excitation signal,
- 30 - calculation means (7) in which is stored a two-dimensional axially symmetrical model of the thermal transfers that occur in the multilayer assembly consisting of the sample (2) and the

this Page Blank (uspto)



sensor (4), these calculation means enabling the value of the physical parameter corresponding to the measured photothermal voltage signal to be determined.

5

2. Arrangement according to claim 1, characterised in that the means (5, 6) for measuring the photothermal voltage signal and for determining a numerical value representative of its amplitude and/or of its phase difference comprise means for storing the numerical values corresponding to photothermal signals received at regular time intervals, in such a way that it is possible to follow evolving samples.

10

3. Arrangement according to one or more of the preceding claims, characterised in that the calculation means model the flux of the excitation signal according to a Gaussian flux.

15

4. Arrangement according to one of the preceding claims, characterised in that the model stored in the calculation means takes into account the transmitted and reflected radiation fluxes in each of the layers of the assembly formed by the sample and the sensor.

20

25

5. Arrangement according to one of the preceding claims, for the analysis of a sedimentation or a layer growth.

6. Arrangement according to one or more of the preceding claims, characterised in that the calculation means model the sample as a stratified bilayer.

30

***This Page Blank (uspto)***

7. Arrangement according to one of claims 5 and 6, for the analysis of the sedimentation of a blood sample.
8. Arrangement according to one of claims 5 and 6, for the analysis of the coagulation of a blood sample.
9. Arrangement according to one of the preceding claims, characterised in that the excitation signal is modulated at a frequency of the order of or less than 1 Hz.

**This Page Blank (uspto)**